

05-319817

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-319817

(43)Date of publication of application : 03.12.1993

---

(51)Int. Cl. C01F 11/18  
A23C 9/154

---

(21)Application number : 04-148726 (71)Applicant : MARUO CALCIUM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1992 (72)Inventor : HOJO JUICHI  
HASHIMOTO KAYOKO  
TAKAHASHI MASAKO  
MOTOYOSHI SHIRO

---

(54) PREPARATION OF CALCIUM CARBONATE AND MILK COMPOSITION CONTAINING CALCIUM CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve dispersibility of calcium carbonate in food, especially in milky by adding water to calcium carbonate powder having specified physical properties, pulverizing the powder in a wet state, and then adding a specified emulsifier to treat the calcium carbonate.

CONSTITUTION: Water is added to calcium carbonate powder having 2wt. % water content and 6-60m<sup>2</sup>/g specific surface area X to obtain a suspension having 1-40wt. % solid concn. Then the suspension is pulverized in a wet state by using a wet pulverizing machine to satisfy conditions of  $Y \geq 1000X/27+88000/9$ ,  $6 \leq X \leq 60$ , and  $Y \geq 10$ , wherein  $Y = A \times B \times C \times 1.3 \times D \times E / 100 \times F \times 1.6 \times (100 - D)$ , A is the volume of the medium in the pulverizing machine, B is the absolute specific gravity of the medium, C is the peripheral velocity of the disk or the like, D is the solid concn. of the suspension, E is the residence time, and F is the particle size of the medium. Then, to 100 pts. wt. of the pulverized material, water and 5-100 pts. wt. of hydrophilic emulsifier (e. g. fatty acid ester of sucrose) having 10 HLB are added and strongly stirred and mixed. Then the mixture is directly added and dispersed by stirring in food.

---

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 01.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2943826

[Date of registration] 25.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

05-319817

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-319817

(43)公開日 平成 5 年(1993)12月 3 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 11/18	J	9040-4G		
A 2 3 C 9/154				

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-148726	(71)出願人	390008442 丸尾カルシウム株式会社 兵庫県明石市魚住町西岡1455番地
(22)出願日	平成 4 年(1992) 5 月14日	(72)発明者	北条 壽一 兵庫県姫路市飾磨区英賀西町 2-95
		(72)発明者	橋本 佳代子 兵庫県明石市魚住町清水747
		(72)発明者	高橋 雅子 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎1608-121
		(72)発明者	源吉 嗣郎 兵庫県明石市大久保町山手台 1 丁目126
		(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 炭酸カルシウムの製造方法及び該炭酸カルシウムを含有する牛乳組成物

(57)【要約】

【構成】 特定の物性を有する炭酸カルシウム粉体と水との懸濁液を特定の条件下で湿式粉碎して得られる炭酸カルシウムスラリーに特定の乳化剤を添加するか、又は特定の物性を有する炭酸カルシウム粉体と特定の乳化剤と水との懸濁液を特定の条件下で湿式粉碎する。

【効果】 液中での分散性が優れており、上記炭酸カルシウムを添加した牛乳は長期間に亘って優れた保存安定性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(ア)、(イ)の物性を具備する炭酸カルシウム粉体に水を添加し、炭酸カルシウム固形分濃度が1～40重量%の炭酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記(ウ)の①

(ア) 200℃で4時間乾燥時の含水水分量が2重量%以下

(イ) 窒素吸着法(BET法)による比表面積Xが $6 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$

(ウ)  $Y \leq 1000X/27 + 88000/9 \dots \textcircled{1}$

$6 \leq X \leq 60 \dots \textcircled{2}$

$Y \geq 10 \dots \textcircled{3}$

但し、 $Y = A \times B \times C^{1.3} \times D \times E / 100 \times F^{1.6} \times (100 - D)$

X：湿式粉碎する炭酸カルシウム粉体の窒素吸着法(BET法)による比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )

A：湿式粉碎機に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎機の粉碎室(ベッセル容器)容積中に占めるメディアの容積量(体積%)

B：湿式粉碎機に用いるメディアの真比重

C：湿式粉碎機のディスク又はローターの周辺速度(m/秒)

D：湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、炭酸カルシウム固形分濃度(重量%)

E：湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎機の粉碎室中に滞留する時間(分)

F：湿式粉碎機に用いるメディアの粒子径(mm)

【請求項2】 下記(ア)、(イ)の物性を具備する炭酸カルシウム粉体に、炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部、及び水を添加し、炭酸カルシウム固形分濃度が1～40重量%の炭酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎機を用い、下記(ウ)の①②③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする炭酸カルシウムの製造方法：但し、(ア)(イ)(ウ)は、上記請求項1と同じ。

【請求項3】 HLBが10以上の親水性乳化剤が、シヨ糖脂肪酸エステルである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 炭酸カルシウム粉体が、炭酸カルシウム固形分濃度が20重量%の水懸濁液200ccを、300W、20kHzで10分間超音波処理した後の水懸濁液の25℃におけるpHが11.7以下である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4記載の方法で得られた炭酸カルシウムを添加してなる牛乳組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭酸カルシウムの製造方法に関し、更に詳しくは、特に、牛乳等の食品に添加してカルシウムを強化するのに有効に利用される、液中での分散安定性の良好な炭酸カルシウムの製造方法、及び該炭酸カルシウムを添加調製された牛乳組成物に関する。

②③全ての要件を満たすように湿式粉碎した後、調製されたスラリー中の炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5～100重量部添加処理することを中心とする炭酸カルシウムの製造方法：

る。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、カルシウム摂取量の不足が指摘されており、この傾向は育ち盛りの子供及び老人において顕著である。このカルシウム摂取量の不足を解消するため、カルシウム強化食品が販売されるようになってきており、一般的にカルシウムの含有量が多いとされている牛乳においても、さらにカルシウムを添加してカルシウム強化牛乳として提供することが試みられている。

【0003】 従来、牛乳にカルシウムを強化するための方法の多くは、水溶性の有機酸カルシウム形態のカルシウムを牛乳に添加するものであって、炭酸カルシウムのような水不溶性の無機塩形態のカルシウムを牛乳に添加する方法はあまり提案されていない。これは、炭酸カルシウムは比重が2.7と高く、牛乳中へ分散させた場合短時間で沈殿するため、又牛乳に高濃度で添加し、安定状態に保持することが困難であるからである。

【0004】 最近、牛乳に炭酸カルシウムを分散させる方法として、結晶セルロースを同時に添加してその網目構造により炭酸カルシウム粒子を支持させる方法(特開昭56-117753号)、及びスラリー状炭酸カルシウムもしくはスラリー状炭酸カルシウムにHLB10以上の親水性乳化剤を添加したものに超音波を照射し、炭酸カルシウムの分散性を改良する方法(特開昭64-69513号)等が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、結晶セルロースを添加する方法では、牛乳の粘度が高くなるので食感上好ましくない。また、超音波を照射し炭酸カルシウムの分散性を改良する方法は、スラリー状炭酸カルシウムもしくはスラリー状炭酸カルシウムにHLB10以上の親水性乳化剤を添加したものについてはある程度効果的であるが、炭酸カルシウムの分散に限度があるばかりではなく、炭酸カルシウム粉体と水からなる炭酸カルシウムの水懸濁液の分散性改良には多大な分散時間、分散経費を必要とし、好ましい方法とは言えない。即ち、炭酸カルシウムは一般的に、水酸化カルシウムの水懸濁液(石灰乳)に炭酸ガスを反応させる炭酸ガス法により、通常固形分として5～20重量%のスラリー状炭酸カル

シウムとして調製され、通常このスラリー状炭酸カルシウムは食品添加物用途には、経時安定性及び食品添加物規格の観点から、脱水乾燥及び粉碎粉末化され、水分含有率 2 重量%以下の粉体として使用されている。このようにして調製される炭酸カルシウム粉体は、炭酸カルシウム本来の凝集力の大きいことに加え、脱水乾燥を行っていないスラリー状炭酸カルシウムと比較し、乾燥時に大きな凝集体を形成しているため、これら食品添加物用の炭酸カルシウム粉体の分散方法として、前述の超音波を照射する方法は現実的ではない。

【0006】本発明は、かかる実情に鑑み、上記課題を解決した、牛乳等への添加用として好適な炭酸カルシウム

(ア) 200℃で4時間乾燥時の含水水分量が2重量%以下

(イ) 窒素吸着法(BET法)による比表面積Xが6~60m<sup>2</sup>/g

(ウ)  $Y \leq 1000X/27 + 88000/9 \cdots \textcircled{1}$

$6 \leq X \leq 60 \cdots \textcircled{2}$

$Y \geq 10 \cdots \textcircled{3}$

但し、 $Y = A \times B \times C^{1.3} \times D \times E / 100 \times F^{1.6} \times (100 - D)$

X: 湿式粉碎する炭酸カルシウム粉体の窒素吸着法(BET法)による比表面積(m<sup>2</sup>/g)

A: 湿式粉碎机に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎机の粉碎室(ベッセル容器)容積中に占めるメディアの容積量(体積%)

B: 湿式粉碎机に用いるメディアの真比重

C: 湿式粉碎机のディスク又はローターの周辺速度(m/秒)

D: 湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、炭酸カルシウム固形分濃度(重量%)

E: 湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎机の粉碎室中に滞留する時間(分)

F: 湿式粉碎机に用いるメディアの粒子径(mm)。

【0008】本発明の第2は、下記(ア)、(イ)の物性を具備する炭酸カルシウム粉体に、炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5~100重量部、及び水を添加し、炭酸カルシウム固形分濃度が1~40重量%の炭酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎机を用い、下記(ウ)の①②③の全ての要件を満たすように湿式粉碎することを特徴とする炭酸カルシウムの製造方法: 但し、(ア)(イ)(ウ)は、上記請求項1と同じ。

【0009】本発明の第3は、上記方法で得られた炭酸カルシウムを添加してなる牛乳組成物を、それぞれ内容とするものである。

【0010】湿式粉碎される炭酸カルシウムの水懸濁液中の炭酸カルシウムの固形分濃度は、1~40重量%であればよく、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~25重量%である。炭酸カルシウムの固形分濃度が1重量%未満の場合、湿式粉碎に要する時間が極めて長くなり不経済であるばかりでなく、湿式粉碎中に湿式粉碎机に使用するメディアの混入が考えられ、牛乳等

の製造方法、及び該炭酸カルシウムを添加調製してなる牛乳組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、下記(ア)、(イ)の物性を具備する炭酸カルシウム粉体に水を添加し、炭酸カルシウム固形分濃度が1~40重量%の炭酸カルシウムの水懸濁液を調製し、該水懸濁液を湿式粉碎机を用い、下記(ウ)の①②③全ての要件を満たすように湿式粉碎した後、調製された水スラリー中の炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが10以上の親水性乳化剤を5~100重量部添加処理することを特徴とする炭酸カルシウムの製造方法:

食品添加用の炭酸カルシウムの製造方法として好ましくない。また40重量%を越える場合、湿式粉碎机及びこれに付随する液供給ポンプ等の必要動力が極めて大きくなり、現実的とは言えない。

【0011】本発明で使用される親水性乳化剤は、食品添加物規格に適合するHLBが10以上の親水性乳化剤であればよく、脂肪酸多価アルコールエステル、中でもHLB15以上のショ糖脂肪酸エステルが好ましい。親水性乳化剤の使用量は、炭酸カルシウム100重量部に対し5~100重量部であればよく、好ましくは10~50重量部、より好ましくは13~25重量部であればよい。親水性乳化剤の使用量が5重量部未満の場合、炭酸カルシウムの牛乳中での安定性に乏しく、100重量部を越える場合、この炭酸カルシウムを牛乳に添加した場合、牛乳の粘性が高くなる傾向があるばかりではなく、牛乳本来の食感を損なうことになり、好ましくない。親水性乳化剤は、水又は湯に溶解させて使用するのが好ましく、特にショ糖脂肪酸エステルは60~70℃の温水に溶解後、冷却せしめ30℃以下の温度で使用するのが好ましい。

【0012】本発明に使用される炭酸カルシウム粉体の調製に関しては、常法により調製すればよく、例えば水酸化カルシウムの水懸濁液(石灰乳)に炭酸ガスを反応させる炭酸ガス法により調製されるスラリー状炭酸カルシウムを、脱水、乾燥、粉碎粉末化し調製できる。特に良好な炭酸カルシウム粉体を調製するには、石灰乳を炭酸ガスを用いて炭酸化反応し得られる炭酸カルシウムの水懸濁液の調製工程において、炭酸化反応終了後、得られる炭酸カルシウムの水懸濁液を攪拌又は静置し、該炭酸カルシウムの水懸濁液のpHを10.5以上に上昇せしめた後、水懸濁液中に存在するアルカリ物質を炭酸ガス或いは水洗等の方法により除去及び/又はアルカリ物

質の単位体積当たりの濃度を低下せしめ、炭酸カルシウムの水懸濁液のpHを約0.1以上低下せしめ、その後常法どおり脱水、乾燥、粉碎粉末化し調製すればよい。炭酸カルシウム粉体の含水水分が2重量%を越えた場合、食品用途としての保存安定性に問題を生じるため好ましくない。

【0013】炭酸カルシウムの粒子径に関しては、その窒素吸着法(BET法)による比表面積が $6\sim 60\text{m}^2/\text{g}$ であればよく、 $6\text{m}^2/\text{g}$ 未満では牛乳に添加した場合、牛乳中での長期間安定性に問題が生じ、また $60\text{m}^2/\text{g}$ を越える場合、炭酸カルシウム粉体の凝集力が極めて強くなるため、その分散が困難となり好ましくない。

【0014】炭酸カルシウムのpHに関しては特に制限はないが、本発明に使用する親水性乳化剤の機能低下防止、及び湿式粉碎時の粉碎効率の上昇の観点から、炭酸カルシウム粉体の固形分濃度20重量%の水懸濁液200ccを、300W、20kHzで10分間超音波処理した後の水懸濁液の25℃におけるpHが、11.7以下の炭酸カルシウム粉体を使用するのが好ましく、より好ましくは11.5以下である。

【0015】本発明の湿式粉碎に用いられる湿式粉碎机とは、粉碎室(ベッセル容器)中でガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアビーズ、チタニアビーズ等のメディアを回転ディスク又はローターを回転させ、該粉碎室中に供給される被粉碎物スラリーを粉碎する機器であり、一般的にサンドミル、ダイノミル、コボールミル等と呼ばれている湿式粉碎机が用いられる。

【0016】本発明の湿式粉碎条件は、前述した①②③の要項と共に具備する粉碎条件であればよく、①式を満たさない粉碎条件の場合、炭酸カルシウム粒子表面が非常に不安定となり、凝集しやすい炭酸カルシウムしか得られず、また牛乳に添加した場合、牛乳中の粘度安定性に問題となる炭酸カルシウムが得られる傾向があり好ましくない。また③式を満たさない粉碎条件の場合、粗大粒子を含有した炭酸カルシウムが調製され、保存安定性の悪い牛乳が得られることになり、好ましくない。

【0017】湿式粉碎における温度条件は特に制限はないが、炭酸カルシウムから生成するカルシウムイオンを少なくし、より牛乳等における分散性良好な炭酸カルシウムを調製するためには、50℃以下が好ましく、30℃がより好ましい。また同様の理由により、本発明に使用する親水性乳化剤と炭酸カルシウム又は炭酸カルシウムの水スラリーと混合する場合の温度も50℃以下が好ましく、30℃がより好ましい。

【0018】本発明の方法により調製される炭酸カルシウムを用いて本発明の牛乳組成物を調製する方法に関しては、本発明の方法により調製される炭酸カルシウムを牛乳に直接添加して強力に攪拌し、牛乳中に炭酸カルシウムを分散させるだけで充分である。また還元乳では、

本発明の方法により調製される炭酸カルシウムを、60℃程度の温度で溶解したバター又はバターオイルに加えて高速攪拌して分散させ、次いで、これに還元脱脂乳あるいは脱脂乳を加え均質化すればよい。

【0019】これらの方法で調製したカルシウム強化牛乳は、クラリファイヤーで除去される炭酸カルシウムの量は、従来の方法で調製された炭酸カルシウムを添加した場合に比べて30～50%減少する。即ち、本発明の牛乳組成物中には、炭酸カルシウムが極めて安定に保持されている。また、本発明の方法で調製した炭酸カルシウムは分散性が良好であるため、牛乳等に添加する際の攪拌時間が少なくてすみ、したがって、バター中で長時間攪拌した場合に見られるような炭酸カルシウムの凝集は起こらない。

【0020】

【実施例】以下に実施例、比較例を示し本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例、及び比較例に使用するスラリー状炭酸カルシウム及び該炭酸カルシウムの粉体の製造方法を以下に示す。

【0021】炭酸カルシウムA

比重1.050で温度が5℃の石灰乳に、炭酸ガス濃度25重量%の炉ガス(以下炭酸ガスと略記する)を $25\text{m}^3$ の流速で導通し炭酸化反応を行い、pH7で炭酸化反応を完了しスラリー状炭酸カルシウムを得た。その後攪拌し、スラリー状炭酸カルシウムのpHが11.5に達した時点でフィルタープレスを用いて脱水し、得られた脱水ケーキに再度水を加え、脱水前のスラリー状炭酸カルシウムと同一濃度のスラリー状炭酸カルシウムを得た。該スラリー状炭酸カルシウムのpHは11.0であった。このスラリー状炭酸カルシウムに再度炭酸ガスを導通し、スラリー状炭酸カルシウムのpHを7.0に低下せしめて、スラリー状炭酸カルシウムAを得た。該スラリー状炭酸カルシウムをフィルタープレスで脱水し、そのプレスケーキをバドルドライヤーで乾燥し、乾式粉碎机を用いて炭酸カルシウム粉体Aを調製した。

【0022】炭酸カルシウムB

比重1.050で温度が5℃の石灰乳に、濃度25重量%の炭酸ガスを $25\text{m}^3$ の流速で導通し炭酸化反応を行い、pH7で炭酸化反応を完了しスラリー状炭酸カルシウムを得た。その後攪拌し、スラリー状炭酸カルシウムのpHが11.5に達した時点で炭酸ガスを導通しスラリー状炭酸カルシウムのpHを9.5に低下せしめ、その後温度50℃で48時間攪拌し、さらに炭酸ガスを導通しスラリー状炭酸カルシウムのpHを7.0に低下せしめて、スラリー状炭酸カルシウムBを得た。該スラリー状炭酸カルシウムをフィルタープレスで脱水し、そのプレスケーキをバドルドライヤーで乾燥し、乾式粉碎机を用いて炭酸カルシウム粉体Bを調製した。

【0023】炭酸カルシウムC

比重1.050で温度が5℃の石灰乳に、濃度25重量%の炭酸ガスを25m<sup>3</sup>の流速で導通し炭酸化反応を行い、pH7で炭酸化反応を完結しスラリー状炭酸カルシウムを得た。その後攪拌し、スラリー状炭酸カルシウムのpHが11.5に達した時点で炭酸ガスを導通しスラリー状炭酸カルシウムのpHを9.5に低下せしめ、その後温度50℃で96時間攪拌し、さらに炭酸ガスを導通しスラリー状炭酸カルシウムのpHを7.0に低下せしめて、スラリー状炭酸カルシウムCを得た。該スラリー状炭酸カルシウムをフィルタープレスで脱水し、そのプレスケーキをバドルドライヤーで乾燥し、乾式粉砕機を用いて炭酸カルシウム粉体Cを調製した。

#### 【0024】炭酸カルシウムD

比重1.050で温度が5℃の石灰乳に、石灰乳中の水酸化カルシウム固形分に対し3.5重量%の硫酸を加え、濃度25重量%の炭酸ガスを25m<sup>3</sup>の流速で導通し

炭酸化反応を行い、pH7で炭酸化反応を完結しスラリー状炭酸カルシウムDを得た。該スラリー状炭酸カルシウムをフィルタープレスで脱水し、そのプレスケーキをバドルドライヤーで乾燥し、乾式粉砕機を用いて炭酸カルシウム粉体Dを調製した。

#### 【0025】炭酸カルシウムE

比重1.090で温度が35℃の石灰乳に、濃度25重量%の炭酸ガスを3m<sup>3</sup>の流速で導通し炭酸化反応を行い、pH7で炭酸化反応を完結しスラリー状炭酸カルシウムEを得た。該スラリー状炭酸カルシウムをフィルタープレスで脱水し、そのプレスケーキをバドルドライヤーで乾燥し、乾式粉砕機を用いて炭酸カルシウム粉体Eを調製した。表1に炭酸カルシウム粉体A、B、C、D、Eの物性を示す。

#### 【0026】

#### 【表1】

	物 性 1	物 性 2	物 性 3
炭酸カルシウム粉体A	0.5	48.0	10.8
炭酸カルシウム粉体B	0.4	19.7	10.5
炭酸カルシウム粉体C	0.8	8.5	10.7
炭酸カルシウム粉体D	1.5	85.0	11.7
炭酸カルシウム粉体E	1.0	3.4	11.8

物性1：200℃で4時間乾燥時の含水水分量（重量%）

物性2：窒素吸着法（BET法）による比表面積X（m<sup>2</sup>/g）

物性3：炭酸カルシウム固形分濃度が20重量%の水懸濁液200ccを、300W、20kHzで10分間超音波処理した後の水懸濁液の25℃におけるpH

#### 【0027】実施例1

炭酸カルシウム粉体Aに水を添加し、炭酸カルシウム固形分濃度が20重量%の炭酸カルシウム粉体Aの水懸濁液を調製し、湿式粉砕機ダイノームルパイロット型（WAB社製）を用い、表2に示す湿式粉砕条件で湿式粉砕した。湿式粉砕完了後、調製された水スラリー中の炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部及び水を添加し強力に攪拌混合することにより、炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ65℃の温水に溶解後20℃に冷却し、添加した。

#### 【0028】実施例2、3

炭酸カルシウム粉体Aを炭酸カルシウム粉体B、Cに変

更することを除き、他は実施例1と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

#### 【0029】比較例1、2

炭酸カルシウム粉体Aを炭酸カルシウム粉体D、Eに変更することを除き、他は実施例1と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

#### 【0030】実施例4、5、6

湿式粉砕条件を表2に示す条件に変更することを除き、他は実施例2と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

#### 【0031】比較例3、4

湿式粉砕条件を表2に示す条件に変更することを除き、他は実施例2と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

#### 【0032】実施例7、8

湿式粉砕完了後、調製された水スラリー中の炭酸カルシウム100重量部に対し、HLBが16のショ糖ステアリン酸エステルの添加量を表2に示す添加量に変更することを除き、他は実施例2と同様にして炭酸カルシウム

固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

【0033】実施例9

炭酸カルシウム粉体B100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部、及び水を混合し、炭酸カルシウム固形分濃度が20重量%の炭酸カルシウム粉体Bの水懸濁液を調製し、湿式粉砕機ダイノミルパイロット型(WAB社製)を用い、表3に示す湿式粉砕条件で湿式粉砕した。湿式粉砕完了後、水を添加混合し、炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。尚、ショ糖ステアリン酸エステルはあらかじめ65℃の温水に溶解後20℃に冷却し、添加した。

【0034】実施例10

湿式粉砕条件を表3に示す条件に変更することを除き、他は実施例9と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

【0035】比較例5、6

湿式粉砕条件を表4に示す条件に変更することを除き、

他は実施例9と同様にして炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

【0036】比較例7

炭酸カルシウム粉体A100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部、及び水を混合し、炭酸カルシウム固形分濃度が20重量%の炭酸カルシウム粉体Bの水懸濁液1500gを調製し、超音波分散機US-300T(日本精機製作所製)を用い、20kHz、300Wで2分間超音波照射を行い、その後水で稀釈し炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

【0037】比較例8

炭酸カルシウム粉体A100重量部に対しHLBが16のショ糖ステアリン酸エステルを25重量部、及び水を混合しTKホモミキサー(5000rpm, 15分間)にて攪拌し、炭酸カルシウム固形分濃度が5重量%のスラリー状炭酸カルシウムを調製した。

【0038】

【表2】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
炭酸カルシウム	A	B	C	B	B	B
粉砕条件A	80	80	80	85	70	65
粉砕条件B	6	6	6	6	4	2.5
粉砕条件C	14	14	14	14	14	10
粉砕条件D	20	20	20	22	18	15
粉砕条件E	25	25	25	50	10	10
粉砕条件F	0.6	0.6	0.6	0.4	0.8	1
湿式粉砕温度(℃)	25	25	25	28	24	23
X	48.0	48.0	48.0	19.7	19.7	19.7
Y	1895	1895	1895	8015	389	92
(1000X/27) + (88000/9)	11556	11556	11556	10507	10507	10507
ショ糖ステアリン酸 エステル添加重量部	25	25	25	25	25	25

【0039】

【表3】



	実 施 例				比較例	
	7	8	9	10	1	2
炭酸カルシウム	B	B	B	B	D	E
粉碎条件A	80	80	80	70	80	80
粉碎条件B	6	6	6	4	6	6
粉碎条件C	14	14	14	14	14	14
粉碎条件D	20	20	20	18	20	20
粉碎条件E	25	25	25	10	25	25
粉碎条件F	0.6	0.6	0.6	0.8	0.6	0.6
湿式粉碎温度 (℃)	25	25	25	24	25	25
X Y (1000X/27) + (88000/9)	19.7 1895 10507	19.7 1895 10507	19.7 1895 10507	19.7 389 10507	85.0 1895 12926	3.4 1895 9904
ショ糖ステアリン酸 エステル添加重量部	13	50	25	25	25	25

【0040】

【表4】

	比 較 例					
	3	4	5	6	7	8
炭酸カルシウム	B	B	B	B	A	A
粉碎条件A	50	88	50	88	—	—
粉碎条件B	2.5	6	2.5	6	—	—
粉碎条件C	8	14	8	14	—	—
粉碎条件D	8	25	8	25	—	—
粉碎条件E	10	50	10	50	—	—
粉碎条件F	2	0.3	2	0.3	—	—
湿式粉碎温度 (℃)	28	78	25	62	—	—
X Y (1000X/27) + (88000/9)	19.7 6 10507	19.7 14670 10507	19.7 6 10507	19.7 14670 10507	48.0 — 11556	48.0 — 11556
ショ糖ステアリン酸 エステル添加重量部	25	25	25	25	25	25

【0041】表2～4中において、粉碎条件A～F、及びX、Yはそれぞれ下記を意味する：

A：湿式粉碎機に用いるメディアの充填量であり、湿式粉碎機の粉碎室（ベッセル容器）容積中に占めるメディアの容積量（体積％）

B：湿式粉碎機に用いるメディアの真比重

C：湿式粉碎機のディスク又はローターの周辺速度（m／秒）

D：湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、炭酸カルシウム固形分濃度（重量％）

E：湿式粉碎する炭酸カルシウムの水懸濁液の、湿式粉碎機の粉碎室中に滞留する時間（分）

F：湿式粉碎機に用いるメディアの粒子径（mm）

X：湿式粉碎する炭酸カルシウム粉体の窒素吸着法（BET法）による比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）

Y： $A \times B \times C^{1.3} \times D \times E / 100 \times F^{1.6} \times (100 - D)$

【0042】次に、実施例1～10及び比較例1～8で調製された炭酸カルシウム固形分濃度が5重量％のスラリー状炭酸カルシウムを水で10倍に希釈し、100mlのメスシリンダーにとり、5℃で静置し、炭酸カルシウムの沈澱により生ずる透明部分と炭酸カルシウム分散部

分の白色部分の界面の高さの経時変化、沈降物の量の経時変化を目視判断し、各スラリー状炭酸カルシウムの水中における安定性を調べた。メスシリンダーに刻まれたml単位の表示を読みとり、その結果を下記の5段階表示により表5に示す。

（界面の高さ）

界面がほぼ98以上100mlである： 5  
界面が95以上98ml未満である： 4  
界面が90以上95ml未満である： 3  
界面が50以上90ml未満である： 2  
界面が50ml未満である： 1

（沈澱の量）

殆ど確認できない： 5  
わずかに沈澱が確認できる： 4  
0.5mm未満程度の沈澱がある： 3  
0.5mm以上1mm未満の沈澱がある： 2  
1mm以上の沈澱がある： 1

【0043】

【表5】

	界面の高さ			沈澱物の量		
	1日後	3日後	7日後	1日後	3日後	7日後
実施例1	5	5	5	5	5	4
実施例2	5	5	4	5	5	4
実施例3	5	4	3	5	4	4
実施例4	5	5	4	5	5	4
実施例5	5	5	4	5	5	4
実施例6	5	4	3	5	4	4
実施例7	5	5	4	5	5	4
実施例8	5	5	4	5	5	4
実施例9	5	5	4	5	5	4
実施例10	5	4	3	5	4	3
比較例1	4	2	2	4	3	2
比較例2	2	1	1	3	2	1
比較例3	2	2	1	3	3	2
比較例4	4	2	2	3	3	2
比較例5	2	2	1	2	2	1
比較例6	4	2	2	3	2	1
比較例7	3	2	1	4	2	2
比較例8	1	1	1	1	1	1

【0044】実施例11

実施例1で調製した炭酸カルシウム固形分濃度が5重量％のスラリー状炭酸カルシウム800gを、60℃で溶解させたバター500g中に分散させ、これを脱脂乳10Kg中に添加攪拌し、次いで殺菌してカルシウム強化牛

乳を得た。このカルシウム強化牛乳を100mlのメスシリンダーにとり、5℃で保存し、定期的にメスシリンダー中の牛乳を静かに廃棄し、メスシリンダー底部に残存している沈澱物の量の経時変化を目視観察した。その結果を下記の3段階評価により表6に示す。

## (沈澱の量)

殆ど確認できない： 3

わずかに沈澱が確認できる： 2

かなり大量の沈澱が確認できる： 1

## 【0045】実施例12～20

実施例2～10で調製したスラリー状炭酸カルシウムを用いることを除き他は実施例11と同様の方法でカルシウム強化牛乳を得た。これらのカルシウム強化牛乳の沈澱量を、実施例11に示す同様の方法で観察した。その

結果を表6に示す。

## 【0046】比較例9～16

比較例1～8で調製したスラリー状炭酸カルシウムを用いることを除き他は実施例11と同様の方法でカルシウム強化牛乳を得た。これらのカルシウム強化牛乳の沈澱量を、実施例11に示す同様の方法で観察した。その結果を表6に示す。

## 【0047】

## 【表6】

	使用した炭酸カルシウム	沈澱物の量		
		10日後	20日後	60日後
実施例11	実施例1での調製品	3	3	3
" 12	実施例2 "	3	3	2
" 13	実施例3 "	3	3	2
" 14	実施例4 "	3	3	3
" 15	実施例5 "	3	3	3
" 16	実施例6 "	3	3	2
" 17	実施例7 "	3	3	3
" 18	実施例8 "	3	3	3
" 19	実施例9 "	3	3	3
" 20	実施例10 "	3	3	2
比較例 9	比較例1 "	2	1	1
" 10	比較例2 "	1	1	1
" 11	比較例3 "	1	1	1
" 12	比較例4 "	1	1	1
" 13	比較例5 "	1	1	1
" 14	比較例6 "	1	1	1
" 15	比較例7 "	2	1	1
" 16	比較例8 "	1	1	1

## 【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法で調製された炭酸カルシウムは、液中での分散性は極めて優れている。

るので食品用途等に好適であり、この炭酸カルシウムを用いて調製されるカルシウム強化牛乳は、長期間の保存安定性が極めて優れている。